УДК 546.562:546.175-323

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЕЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МЕДЬЮ

А.В. Коршунов*, С.В. Ковалева, В.П. Гладышев

*Томский политехнический университет. E-mail: androkor@mail2000.ru
Томский государственный педагогический университет

Изучен процесс растворения меди в азотной кислоте различной концентрации с применением кинетического метода и количественного определения продуктов реакции в жидкой и газовой фазах. На основании полученных данных предложена схема механизма взаимодействия меди с азотной кислотой.

Реакции металлов с азотной кислотой изучаются достаточно давно и широко используются в технологиях химического травления и полировки изделий из металлов и сплавов. Высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов растворов азотной кислоты позволяют проводить не только технологические операции удаления оксидных пленок с поверхности металлов, но и осуществлять размерную обработку изделий сложной формы из электроположительных металлов и сплавов на их основе. Пассивирующее действие концентрированных растворов азотной кислоты используется на практике для увеличения химической устойчивости поверхности изделий из алюминия, железа, хрома [1].

Еще из ранних исследований известно [2], что азотная кислота при взаимодействии с металлами восстанавливается с образованием широкого спектра веществ: азотистой кислоты, оксидов азота, молекулярного азота, ионов аммония и гидроксиламиния. Образование того или иного продукта восстановления HNO_3 принято связывать лишь с активностью металла и концентрацией кислоты. В большинстве учебников и руководств при обсуждении окислительно-восстановительных реакций с участием HNO_3 концентрацию ее растворов обычно не указывают, а характеризуют достаточно неопределенно ("разбавленная", "концентрированная" и т.д.). Кроме того, количественный состав продуктов восстановления HNO_3 в реакциях с металлами изучен лишь в единичных случаях [3, 4].

В работах, посвященных взаимодействию меди с HNO_3, в основном изучена скорость реакции для узкого интервала концентраций (1...5 М) кислоты при различных режимах перемешивания. Результаты ряда исследований противоречивы. Так, в [2] показано, что скорость растворения медной пластины при вращении ее с частотой 450 об/мин в 4 М HNO_3 уменьшается в 437 раз по сравнению с неподвижным образцом. Однако в [5] в сходных экспериментальных условиях показано уменьшение скорости растворения медного диска лишь в 1,5 раза. В работе [6] сделан вывод о том, что при концентрации HNO_3 более 6 М скорость растворения металла практически не зависит от гидродинамических факторов. В ряде работ [2, 7] изучено влияние добавок окислителей ($KMnO_4$, H_2O_2, $KClO_3$) и восстановителей ($N_2H_6SO_4$, $CO(NH_2)_2$) на скорость растворения меди. Показано, что эти вещества замедляют процесс в растворах HNO_3 с низкой (4...6 М) концентрацией. Есть указания, что на скорость взаимодействия меди с HNO_3 оказывает влияние насыщение раствора монооксидом азота [8], введение в раствор нитритов [2]. В работах [2, 5, 7] указывается, что процесс имеет автокаталитический характер. В целом, анализ литературы показывает, что единого взгляда на механизм взаимодействия меди (а также и других металлов) с азотной кислотой нет до сих пор.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики процесса растворения меди в азотной кислоте и количественного определения продуктов ее восстановления.

Кинетику растворения меди в растворах 4,0...14,8 М HNO_3 изучали гравиметрическим методом. В эксперименте использовали пластины из электролитической меди площадью 24...29 $см^2$ и толщиной 0,2 мм, в каждой из них просверливали отверстие диаметром 2 мм. Площадь торцов пластин не учитывали. Пластины шлифовали мелкой наждачной бумагой, несколько секунд травили в 12 М растворе HNO_3 и промывали последовательно в воде и спирте. При помощи стеклянного крючка медную пластину помещали в предварительно термостатированный раствор HNO_3 определенной концентрации объемом 200 мл. По истечении заданного интервала времени пластину вынимали из раствора, промывали в дистиллированной воде, сушили и взвешивали. В каждом опыте использовали новую пластину и свежеприготовленный раствор HNO_3. Все опыты повторяли трижды. По изменению массы пластины рассчитывали среднюю скорость растворения металла.

Зависимость скорости растворения меди от концентрации HNO_3 в растворах при 20 °С представлена на рис. 1 (кривая 1). Установлено, что порядок реакции по общей концентрации HNO_3 равен двум. При изучении кинетики процесса найдено, что в 4...8 М растворах HNO_3 наблюдается период индукции, в течение которого растворения меди не происходит: в 4 М HNO_3 – около 100 с, в 6 М – около 15 с, в 8 М – 5 с. При перемешивании растворов 6 и 12 М HNO_3 при помощи магнитной мешалки выявлено снижение скорости процесса от 0,015 до 0,010 моль/$м^2 \cdot с$ в 6 М кислоте и от 0,089 до 0,083 моль/$м^2 \cdot с$ в 12 М HNO_3. При нанесении капель HNO_3 на отполированную поверхность меди по методике [9] обнаружено,

что при соприкосновении с раствором медь быстро окисляется до CuO. При проведении процесса в неизотермических условиях скорость реакции резко увеличивается за счет значительного теплового эффекта. При этом реакционный раствор в ходе процесса нагревается до 95...100 °C. Вероятно, что в этих условиях процесс переходит в стадию, аналогичную тепловому взрыву. На поверхности меди визуально наблюдается образование NO_2, чего не происходит при относительно низких температурах (20...40 °C) в термостатированных растворах.

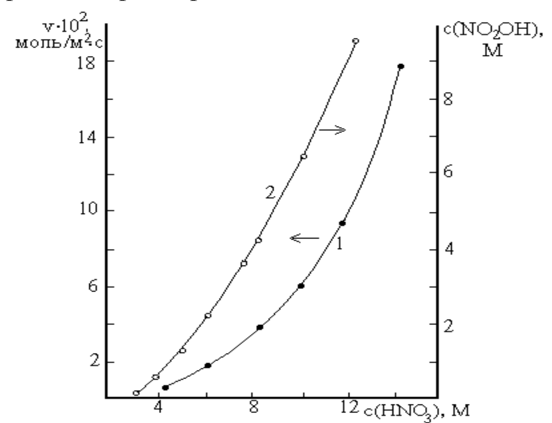


Рис. 1. *Зависимость скорости растворения меди (1) и концентрации недиссоциированных молекул NO_2OH (2) от общей концентрации HNO_3*

Известно, что при концентрации HNO_3 4 М и более в растворе присутствуют недиссоциированные молекулы NO_2OH [10]. Между концентрацией NO_2OH и скоростью растворения меди в HNO_3 существует определенная зависимость (рис. 1, кривая 2 построена по данным [10]). Порядок реакции, найденный из зависимости скорости реакции от концентрации NO_2OH, равен единице. Значения эффективной энергии активации процесса, найденные из зависимости скорости реакции от температуры в интервале 25...65 °C в растворах HNO_3 с концентрацией 6 и 12 М, в среднем составляют 25 кДж/моль (25...45 °C) и 80 кДж/моль (45...65 °C). Очевидно, что изменение величины эффективной энергии активации для разных температурных интервалов связано со сменой лимитирующей стадии механизма процесса с ростом температуры. Относительно низкая величина $E_{эф}$ в интервале температур 25...45 °C соответствует диффузионно-контролируемому протеканию реакции, возрастание $E_{эф}$ в интервале температур 45...65 °C свидетельствует о переходе к кинетически контролируемому процессу.

Для выяснения влияния промежуточных продуктов восстановления HNO_3 на скорость ее взаимодействия с медью нами изучено влияние добавок мочевины и сульфаминовой кислоты в 12 М раствор HNO_3. Процесс проводили без принудительного перемешивания при 25 и 45 °C. Содержание добавок изменяли в интервале 5...25 г/л. Найдено, что при максимальном содержании добавок в растворе скорость взаимодействия меди с HNO_3 снижается в среднем в 1,5 раза. Этот эффект можно объяснить удалением HNO_2 из слоя раствора, граничащего с поверхностью металла, в результате селективного взаимодействия между HNO_2 и веществами-добавками [11]:

$$CO(NH_2)_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow N_2 + NH_4^+ + CO_2 + H_2O,$$

$$H_2NSO_3H + HNO_2 \rightarrow N_2 + H_2SO_4 + H_2O.$$

Сопоставление наших результатов с литературными данными [7] показывает, что эффект снижения скорости растворения меди в присутствии мочевины в 12 М HNO_3 проявляется намного слабее, чем при введении мочевины в 1...5 М растворы. Вероятно, в концентрированных растворах HNO_3 происходит быстрое разложение HNO_2 на оксиды (NO и NO_2), которые в условиях проведения реакции практически не взаимодействуют с аминогруппами мочевины и сульфаминовой кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что основным продуктом восстановления HNO_3 в реакции с медью является HNO_2. Следовательно, индукционный период, наблюдаемый при проведении реакции в разбавленной HNO_3, соответствует времени накопления HNO_2 за счет протекания гетерогенной реакции восстановления NO_2OH.

Продукты восстановления HNO_3 при взаимодействии ее с медью изучали в 12,5 и 14,8 М растворах (наиболее применяемых в травильных производствах) путем определения азотсодержащих веществ в газовой фазе и реакционном растворе. Реакцию проводили в колбе Вюрца, в которую вводили раствор HNO_3 и термостатировали, температуру изменяли в интервале 20...50 °C. Массы навесок меди составляли 1...1,5 г. Объем раствора кислоты в опытах составлял 20 и 30 мл, высота раствора над навеской меди при этом изменялась в пределах 3...5 см. Оксиды азота из реакционного сосуда вытесняли током азота в закрытый стеклянный цилиндр вместимостью 5 л, предварительно заполненный азотом. Для контроля проскока оксидов азота к выходному крану цилиндра присоединяли поглотительный сосуд, заполненный 10 %-ным раствором KI. Вытесненные оксиды азота перемешивали с азотом в цилиндре при помощи лопастной мешалки и определяли концентрации NO и NO_2 с использованием автоматического газоанализатора "Testo-33". Параллельно содержание оксидов азота в газе определяли потенциометрически с применением нитратселективного электрода [12], иодометрически [13] и спектрофотометрически с реактивом Грисса [14]. Концентрацию HNO_2 в реакционном растворе после растворения меди определяли титрованием перманганатом [15]. Общую концентрацию H^+ определяли титриметрически после предварительного окисления HNO_2 пероксидом водорода. Остаточную концентрацию HNO_3 определяли по разности между концентрациями H^+ и HNO_2.

Количественное определение продуктов восстановления HNO_3 показало, что наблюдаемый расход HNO_3 и количество выделяющихся оксидов азота не соответствует стехиометрии реакций:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O, \quad (1)$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O. \quad (2)$$

В ходе взаимодействия основная доля продуктов восстановления HNO_3 в условиях эксперимента приходится на HNO_2. Согласно нашим данным, наибольшее количество HNO_2 (до 0,5 М) накапливается в растворах при проведении реакции при относительно низких (20...30 °С) температурах. В этих условиях в газовую фазу выделяется наименьшее количество оксидов азота ($2\cdot10^{-3}$ моль NO и $3\cdot10^{-4}$ моль NO_2, что составляет соответственно 30 и 4 % от стехиометрических количеств). Увеличение высоты слоя 12,5 М раствора HNO_3 над образцом меди с 3 до 5 см, а следовательно, времени контакта выделяющихся оксидов азота с реакционным раствором, способствует увеличению содержания HNO_2 в растворе на 45 % (мас.). С этим связано уменьшение содержания NO и NO_2 в газовой фазе на 5 % (мас.). Найдено, что при проведении реакции в 12,5 М HNO_3 мольное соотношение NO и NO_2 в газовой фазе при 30 °С в среднем составляет 7:1. Соотношение количеств NO и NO_2, образующихся в результате восстановления HNO_3 в 14,8 М растворе в сходных условиях, изменяется в сторону увеличения доли NO_2 и составляет в среднем 2:1. Установлено, что повышение концентрации HNO_3 до 14,8 М также приводит к увеличению содержания HNO_2 в реакционном растворе по окончании реакции. Повышение температуры 14,8 М раствора от 30 до 50 °С способствует уменьшению содержания в нем HNO_2 на 18 % и одновременному увеличению оксидов азота в газе более чем в 2 раза. Таким образом, нагревание раствора способствует уменьшению содержания в нем HNO_2 и одновременному увеличению доли NO_2 в газе.

Обнаруженные зависимости позволяют предположить, что соотношение между количеством HNO_2 в реакционном растворе и оксидами азота в газовой фазе определяется системой обратимых реакций:

$$2NO + HNO_3 + H_2O \leftrightarrows 3HNO_2\,, \quad (3)$$

$$HNO_2 + HNO_3 \leftrightarrows 2NO_2 + H_2O. \quad (4)$$

О вкладе этих реакций в изучаемый процесс можно судить по их кинетическим характеристикам. Согласно данным [16], кинетика реакций с участием HNO_2 и оксидов азота в водных растворах (20 °С) описывается уравнениями:

$$2NO_{2(aq)}+H_2O \leftrightarrows H^+ + NO_3^- + HNO_{2(aq)},\ k=8{,}4\cdot10^7\ \text{л/моль·с},$$

$$NO_{(aq)}+NO_{2(aq)}+H_2O \leftrightarrows 2HNO_{2(aq)},$$

$$k_1=1{,}58\cdot10^8\ \text{л/моль·с};\ k_{-1}=13{,}4\ \text{л/моль·с}.$$

Величины констант скоростей этих реакций свидетельствуют о большой скорости образования HNO_2 в водных растворах при данной температуре. Вместе с тем, наряду с образованием HNO_2 может протекать и реакция ее разложения по уравнению [17]:

$$3HNO_2 \leftrightarrows HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Эмпирическое кинетическое уравнение этой реакции [17]:

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = k\cdot\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2},$$

согласно которому скорость разложения HNO_2 пропорциональна 4-й степени ее концентрации в растворе. Анализ вышеприведенных данных свидетельствует о кинетической устойчивости HNO_2, образующейся в ходе восстановления HNO_3 в разбавленных растворах. Таким образом, HNO_2 является обязательным компонентом окислительно-восстановительных систем HNO_3-NO_x-H_2O, имеющих место при взаимодействии металлов с HNO_3.

С целью выяснения причин несоответствия между опытными данными и стехиометрическими количествами расходуемых и образующихся веществ (реакции 1, 2) нами проведен расчет материального баланса по азоту. Суммарное количество азота в растворе и газовой фазе по окончании реакции вычисляли с учетом реакций (3, 4) по следующей схеме:

$$n(N)=n(HNO_3)+n(NO_3^-)+n(HNO_2)+n(NO_2)+n(NO).$$

Расчеты по этой схеме дают 95...98 % от количества азота в исходном объеме раствора HNO_3. Этот факт позволяет утверждать, что положенные в основу расчета материального баланса схемы превращений с участием HNO_2 и оксидов азота в реакционном растворе отражают реальный химизм восстановления HNO_3 при взаимодействии ее с медью.

С учетом найденных закономерностей механизм реакции взаимодействия меди с азотной кислотой можно представить в виде кинетической схемы, включающей стадии на поверхности металла и в объеме реакционного раствора:

$$Cu + NO_2OH \rightarrow CuO + HNO_2, \quad (5)$$

$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O, \quad (6)$$

$$3HNO_2 \leftrightarrows 2NO + HNO_3 + H_2O, \quad (7)$$

$$HNO_2 + HNO_3 \leftrightarrows 2NO_2 + H_2O, \quad (8)$$

$$Cu + NO_2 \rightarrow Cu^+ + NO_2^-\,, \quad (9)$$

$$Cu^+ + NO_2 \rightarrow Cu^{2+} + NO_2^-, \quad (10)$$

$$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2. \quad (11)$$

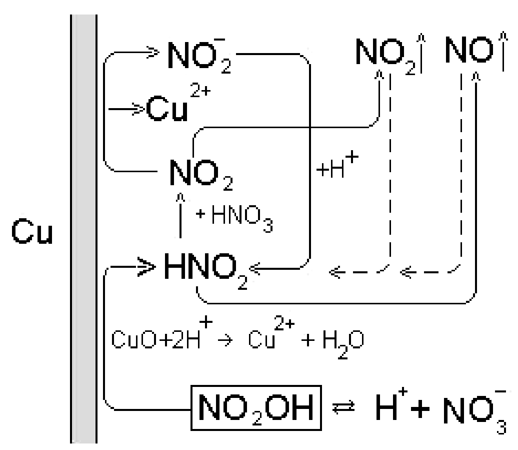


Рис. 2. *Схема процесса растворения меди в азотной кислоте*

Последовательность протекания этих стадий вблизи от поверхности и на поверхности металла можно представить наглядно в виде схемы (рис. 2). В качестве общих закономерностей можно сформулировать следующие. В разбавленных растворах

HNO_3 (менее 6 М), в которых концентрация недиссоциированных молекул NO_2OH мала, растворение меди происходит с низкой скоростью. В этих условиях процесс характеризуется значительным индукционным периодом, которому соответствуют реакции (5, 6). При этом в растворе накапливается определенное количество HNO_2, часть ее разлагается по реакции (7). Оксид азота NO частично выделяется в газовую фазу, а частично окисляется азотной кислотой в объеме реакционного раствора до HNO_2. За счет последнего процесса в объеме раствора поддерживается определенная для данных условий концентрация HNO_2. Таким образом, в разбавленных растворах (менее 6 М) при температурах 20...50 °С основными стадиями механизма являются реакции (5–7).

В растворах HNO_3 с концентрацией более 6 М содержание молекул NO_2OH быстро возрастает. При проведении реакции в концентрированной кислоте HNO_2 переходит в NO_2 (реакция 8), который приводит к резкому росту скорости растворения меди (реакции 9, 10). Образование ионов NO_2^- в этих реакциях приводит к увеличению концентрации HNO_2 в растворе (реакция 11), и, соответственно, к дальнейшему увеличению скорости растворения меди (автокатализ). Поскольку в растворах HNO_3 с концентрацией более 15 М значительно уменьшается концентрация ионов H^+, растворение поверхностного слоя CuO (реакция 6) затруднено. Это, вероятно, является причиной наблюдаемого в концентрированной HNO_3 (более 65 % мас.) эффекта пассивации меди [5].

Выводы

1. Установлены кинетические порядки реакции взаимодействия HNO_3 с медью по общей концентрации кислоты и концентрации ее недиссоциированной формы NO_2OH, равные двум и единице соответственно. Найдено, что перемешивание раствора HNO_3 и введение в него мочевины и сульфаминовой кислоты замедляет процесс растворения меди. По зависимости эффективной энергии активации процесса от температуры сделан вывод о смене лимитирующей стадии механизма реакции в разных температурных интервалах.
2. По результатам количественного определения продуктов восстановления азотной кислоты в ходе ее взаимодействия с медью установлено, что при температурах 20...30 °С продукты восстановления в основном накапливаются в реакционном растворе в виде HNO_2. Повышение температуры и концентрации HNO_3 приводит к разложению HNO_2 и увеличению доли NO_2 в газе. Предложены схемы взаимного превращения продуктов восстановления HNO_3 в реакционном растворе, подтвержденные расчетом материального баланса по азоту.
3. Предложена схема механизма реакции взаимодействия меди с HNO_3, согласующаяся с кинетическими порядками реакции по кислоте и результатами количественного определения продуктов ее восстановления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. Оксиды азота в окружающей среде и проблемы экологии. – Томск: Изд-во ТГПУ, 1998. – 117 с.
2. Бейли К. Торможение химических реакций. – М.-Л.: Госхимиздат, 1940. – 462 с.
3. Гринберг А.А., Вьюгина А.Ф. О взаимодействии азотной кислоты с магнием // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – № 6. – С. 1389–1390.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. Изд. 4-е. – СПб.: Лань, 2003. – 656 с.
5. Репа А.Г., Гужавина Л.М. Растворение меди в азотной кислоте // Журнал прикладной химии. – 1952. – Т. 25. – № 12. – С. 1277–1282.
6. Маллик С., Гумницкий Я.М. Механизм взаимодействия меди с азотной кислотой // Вестник Львовского политехн. ин-та. – 1987. – № 211. – С. 74–75.
7. Балезин С.А., Парфенов Г.С. О механизме растворения меди в азотной кислоте в присутствии некоторых замедлителей // Журнал прикладной химии. – 1953. – Т. 26. – № 8. – С. 795–801.
8. Гумницкий Я.М., Маллик С. О роли газообразной фазы в кинетике взаимодействия меди с азотной кислоте // Украинский химический журнал. – 1989. – Т. 55. – № 5. – С. 473–476.
9. Маттсон Э. Электрохимическая коррозия / Пер. со шведск. – М.: Металлургия, 1991. – 158 с.
10. Окнин И. Исследование катодного процесса в растворах азотной кислоты и в системе HNO_3-H_2SO_4-H_2O // Журнал прикладной химии. – 1951. – Т. 24. – № 2. – С.167–178.
11. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. Реакции репропорционирования соединений азота в водных растворах // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 9. – С. 1342–1345.
12. Сидоркин В.Т., Ракитина Н.И., Книга А.А., Кулев В.Н. Применение нитратселективных электродов для измерения концентрации оксидов азота в дымовых газах // Теплоэнергетика. – 1992. – № 2. – С. 75–77.
13. Клещев Н.Ф., Костыркина Т.Д., Бескова Г.С., Моргунова Е.Т. Определение NO и NO_2 в нитрозных газах производства аммиачной селитры // Аналитический контроль в основной химической промышленности. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
14. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха. – Л.: Химия, 1976. – 328 с.
15. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Д. Объемный анализ. Т. 3. Методы окисления-восстановления. – М.: Госхимиздат, 1961. – 840 с.
16. Park J.Y., Leen Y.N. Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – № 12. – P. 6264–6302.
17. Abel E., Schmid H., Babad S. Kinetik der Salpetriger Saure. 5. Kinetik der Salpetrigsaure – Stickoxyd – Reaktion // J. Phys. Chem. – 1928. – B. 136. – S. 419–436.